

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

K-1951
JC825 U.S. PRO
09/755047
01/08/01


別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2000年11月10日

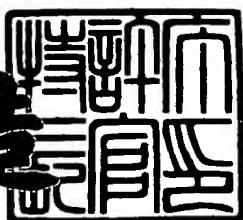
出願番号
Application Number: 特願2000-343853

出願人
Applicant(s): 日本板硝子株式会社

2000年12月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3102482

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-9613

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01J 11/02

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 合田 拓司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 中村 真記

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 水野 俊明

【特許出願人】

【識別番号】 000004008

【氏名又は名称】 日本板硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086911

【弁理士】

【氏名又は名称】 重野 剛

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000- 10562

【出願日】 平成12年 1月19日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004787

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9002117

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガラス物品及びディスプレイ用ガラス基板

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ含有ガラス基板の表面に、酸化インジウム及び／又は酸化スズを主成分とする金属イオン拡散防止膜を形成してなるガラス物品。

【請求項2】 請求項1において、前記アルカリ含有ガラス基板の表面に、アルカリイオン拡散防止下地膜を形成し、該下地膜の上に前記金属イオン拡散防止膜を形成したガラス物品。

【請求項3】 請求項1又は2において、該金属イオン拡散防止膜の上に絶縁膜を形成したガラス物品。

【請求項4】 請求項3において、該絶縁膜の表面抵抗が 1.0×10^6 ～ $1.0 \times 10^{16} \Omega/\square$ であるガラス物品。

【請求項5】 請求項3又は4において、該絶縁膜の表面抵抗が、550℃、1時間の熱処理後も 1.0×10^6 ～ $1.0 \times 10^{16} \Omega/\square$ であるガラス物品。

【請求項6】 請求項3ないし5のいずれか1項において、該絶縁膜上に電極膜を形成したガラス物品。

【請求項7】 請求項6において、該電極膜がA gを含む電極膜であるガラス物品。

【請求項8】 アルカリ含有ガラス基板の表面に、アルカリイオン拡散防止下地膜、酸化インジウム及び／又は酸化スズを主成分とする金属イオン拡散防止膜、絶縁膜及び電極膜をこの順に形成したディスプレイ用ガラス基板であって、該絶縁膜の表面抵抗が、550℃、1時間の熱処理後も 1.0×10^6 ～ $1.0 \times 10^{16} \Omega/\square$ であることを特徴とするディスプレイ用ガラス基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルカリ含有ガラス表面に金属膜を成膜した場合のガラス中のアルカリと金属との単独又は相互拡散の防止性能に優れた金属イオン拡散防止膜を形

成したガラス物品と、このガラス物品を用いたディスプレイ用ガラス基板に関する。

【0002】

【従来の技術】

プラズマディスプレイ（PDP）やフィールドエミッショナディスプレイ（FED）、液晶ディスプレイ（LCD）、エレクトロルミネセンスディスプレイ（ELD）等の平面型ディスプレイでは、通常、2枚のガラス基板上に電極等の部材を形成した後、貼り合わせて使用されるが、特に、前面側ガラス基板にはITO、 SnO_2 等の透明電極が使用されている。また、特に大型のディスプレイでは電極の配線抵抗を下げるためにAg、Cr/Cu/Cr等の金属が補助電極として使用されている。

【0003】

従来、PDP用のガラス基板としては、1.5~3.5mmの厚さの板状に成形されたソーダライムシリケートガラス基板、もしくは高歪点のアルカリ含有ガラスが用いられている。通常、このようなガラスは、大量生産向き、平滑性に優れたフロート法によって成形される。フロートガラスは、成形過程で水素雰囲気に晒されるため、ガラス表面に数ミクロンの還元層が生成し、この層には溶融Sn由來の Sn^{2+} が存在することが一般に知られている。

【0004】

一方、PDPの製造工程においては、一般に、ガラス基板表面に透明電極を介してAgがバス電極として塗布された後、550~600°Cで20~60分保持するという熱処理が数回繰り返される。

【0005】

この熱処理工程において、 Ag^+ イオンが透明電極内に拡散してガラス表面に至り、ガラス中の Na^+ イオンとの間でイオン交換が生じる。そして、その結果、ガラス中に Ag^+ イオンが侵入し、侵入した Ag^+ イオンは還元層に存在する Sn^{2+} によって還元され、金属Agのコロイドを生成する。このため、このAgコロイドによって基板ガラスに黄色の着色が生じるという不具合がある。

【0006】

このような金属コロイドによる着色の問題は、A gに限らず、拡散し易いCu, Au等の金属電極膜を形成した場合にも起こり得る。また、PDPに限らず、曇り防止のためにストライプ状にA g電極を形成した自動車用リアガラスにおいても、A gコロイドによる着色の問題があった。

【0007】

そこで、従来、アルカリ含有ガラスをディスプレイ基板として用いる場合には、PDPなどではガラス中のアルカリと、電極として使用されるA g等との交換反応を防止し、A gコロイドによるガラスの着色を防止するための各種金属膜、窒化物膜、或いは、SiO₂、ZrO₂、Al₂O₃、TiO₂のような酸化物膜よりなる金属イオン拡散防止膜を形成することが提案されている（特開平9-245652号、同10-114549号公報、同10-302648号公報、同11-109888号公報、同11-130471号公報）。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来提案されている金属イオン拡散防止膜は、いずれも金属イオンの拡散防止性能が十分でなく、特に窒化物膜ではPDP製造工程での熱処理で酸化されて金属イオン拡散防止性能が低下するという欠点があった。

【0009】

本発明は上記従来の問題点を解決し、金属イオンの拡散防止性能に優れ、金属コロイドによる着色の問題のないガラス物品と、このようなガラス物品を用いた高品質ディスプレイ用ガラス基板を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明のガラス物品は、アルカリ含有ガラス基板の表面に、酸化インジウム及び／又は酸化スズを主成分とする金属イオン拡散防止膜を形成してなることを特徴とする。

【0011】

酸化インジウム（In₂O₃）及び／又は酸化スズ（SnO₂）を主成分とする金属イオン拡散防止膜であれば、金属イオンの拡散防止性能に優れ、ガラスに

含有されるアルカリの溶出や、表面に形成される金属膜の金属イオンのガラス中の拡散を有効に防止することができる。

【0012】

ところで、酸化インジウム及び／又は酸化スズを主成分とする金属イオン拡散防止膜をアルカリ含有ガラス基板上に直接成膜する場合、ガラス中のアルカリ成分の影響で、成膜された該金属イオン拡散防止膜の緻密性が変化し、金属イオン拡散防止性能に影響を及ぼす。

【0013】

即ち、スパッタリング法、イオンプレーティング法、真空蒸着法などのいわゆる物理蒸着法により金属イオン拡散防止膜を成膜する場合には、成膜中にガラスからのアルカリ成分が微量拡散して薄膜の結晶構造に影響を与えることがある。この拡散量が多い場合には金属イオン拡散防止膜の結晶性が悪化して、ポーラスな構造の薄膜になり、金属イオン拡散防止性能を低下させことがある。

【0014】

また、印刷法やソルゲル法などのいわゆる塗布法により金属イオン拡散防止膜を成膜する場合には、塗布後に焼成工程を伴うので、金属イオン拡散防止膜原料を塗布した後の焼成工程において、上述したような結晶構造に関する好ましくない影響を受ける場合がある。

【0015】

また、化学気相法などのいわゆる化学蒸着法（CVD法）により金属イオン拡散防止膜を成膜する場合においても、物理蒸着法と同様な現象が起こるが、特に、CVD法で成膜する場合には、使用される原料には一般的に塩素が含まれるので、この塩素が成膜時に遊離し、ガラス基板に含有されるアルカリ成分と反応してガラス基板上に塩素化合物が析出することがある。そして、塩素化合物が析出した部分には、酸化インジウム及び／又は酸化スズを主成分とする金属イオン拡散防止膜が形成されず、ピンホールとなるので、この部分では金属イオンの拡散を防止できなくなるおそれがある。

【0016】

従って、このような基板のガラスに含まれるアルカリ成分の影響を排除するた

めに、予めアルカリ含有ガラス基板上にアルカリイオン拡散防止効果のあるアルカリイオン拡散防止下地膜（以下、単に「下地膜」と称す場合がある。）を形成しておき、その上に酸化インジウム及び／又は酸化スズを主成分とする金属イオン拡散防止膜を形成することにより、確実に金属イオンの拡散を防止する効果を奏することができる。

【0017】

本発明のガラス物品は、一般的には、この金属イオン拡散防止膜の上に必要に応じて絶縁膜を形成し、更に絶縁膜上に電極膜、好ましくはAgを含む電極膜が形成されて使用に供される。

【0018】

この場合、絶縁膜の表面抵抗は $1.0 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^{16} \Omega/\square$ の範囲であることが好ましく、この絶縁膜の表面抵抗は、一般的なPDPの製造工程における加熱条件である550°C、1時間の熱処理後も上記範囲にあることが好ましい。

【0019】

本発明のディスプレイ用ガラス基板は、アルカリ含有ガラス基板の表面に、アルカリイオン拡散防止下地膜、酸化インジウム及び／又は酸化スズを主成分とする金属イオン拡散防止膜、絶縁膜及び電極膜をこの順に形成したディスプレイ用ガラス基板であって、該絶縁膜の表面抵抗が、550°C、1時間の熱処理後も $1.0 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^{16} \Omega/\square$ であることを特徴とするものであり、金属イオン拡散防止膜の優れた金属イオン拡散防止性能により、金属コロイドによる着色の問題がなく、著しく高品質なディスプレイ用ガラス基板である。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下に図面を参照して本発明の好ましい実施の形態について説明する。

【0021】

図1～4は本発明の実施の形態に係るガラス物品の断面図であり、ガラス基板1上に金属イオン拡散防止膜2が形成され、この金属イオン拡散防止膜2上に、直接（図1）或いは必要に応じて絶縁膜3を介して（図2）金属電極膜4が形成

されている。又は、ガラス板1上に下地膜5を介して金属イオン拡散防止膜2が形成され、この金属イオン拡散防止膜2上に、直接(図3)或いは必要に応じて絶縁膜3を介して(図4)金属電極膜4が形成されている。

【0022】

このガラス基板1はアルカリ含有ガラスよりなる。このアルカリ含有ガラスの好適な主要組成としては次が例示される。

【0023】

SiO_2	50~73 質量%
Al_2O_3	0~15 質量%
R_2O	6~24 質量%
$\text{R}'\text{O}$	6~27 質量%

なお、 R_2O は Li_2O , Na_2O , K_2O の合計であり、 $\text{R}'\text{O}$ は CaO , MgO , SrO , BaO の合計である。

【0024】

本発明において、金属イオン拡散防止膜2は、 In_2O_3 及び/又は SnO_2 を主成分とする膜である。

【0025】

In_2O_3 又は SnO_2 を主成分とする膜は、一般的には透明導電膜として使用されており、特に、表面抵抗値が低いことから、 Sn を5質量%含有した In_2O_3 (ITO)膜や、フッ素又はアンチモンをドープした SnO_2 膜が使用されている。本発明では、表面抵抗値に関わりなく金属イオンの拡散を防止できるため、不純物濃度は特に限定されないが、電極と兼用して用いる場合には低抵抗となるような組成を使用することが望ましい。また、自動車用リアガラスやディスプレイ用基板など、用途によっては表面抵抗が高い必要のある場合には、 In_2O_3 及び/又は SnO_2 を主成分とする金属イオン拡散防止膜2上に図1(b)に示す如く、絶縁膜3を形成することが好ましい。

【0026】

本発明に係る金属イオン拡散防止膜2が In_2O_3 及び SnO_2 を主成分とする場合、その含有割合には特に制限はない。

【0027】

また、本発明に係る金属イオン拡散防止膜2はSnO₂を主成分としSb₂O₃を含む膜であっても良く、この場合、その含有割合はSnO₂:Sb₂O₃=99.9~99.99:0.01~0.1(質量%)であることが好ましい。

【0028】

この金属イオン拡散防止膜2の膜厚は、金属イオンの拡散の防止の観点からは厚い方が好ましいが、過度に厚くてもそれ以上の効果はなく、徒にコスト高となることから、5~200nm、特に50~200nmの範囲とするのが好ましい。

【0029】

絶縁膜3は、表面抵抗が1.0×10⁶~1.0×10¹⁶Ω/□の範囲、特に、リーク電流が問題となるPDP用としては1.0×10¹⁵Ω/□以上の高抵抗、例えば1.0×10¹⁵~1.0×10¹⁶Ω/□、基板の帶電が問題となるFED用としては1.0×10⁶~1.0×10¹²Ω/□、好ましくは1.0×10⁸~1.0×10¹²Ω/□の範囲とするのが好ましい。

【0030】

なお、これらの用途において、リーク電流や基板の帶電はディスプレイとしての使用時に問題となるため、上記表面抵抗は、パネル製造工程における処理温度の影響、例えばAg電極の焼成条件等においても変化せず、上記範囲を維持することが好ましく、550℃、1時間の熱処理後においても上記範囲内であることが望まれる。

【0031】

このような絶縁膜3の膜厚は過度に厚いとクラック発生やコスト高の問題があり、過度に薄いと安定した表面抵抗を得ることができないことから25~200nmの範囲とするのが好ましい。

【0032】

なお、絶縁膜3の膜材質としては、所望の表面抵抗を実現できるものであれば良く、特に制限はないが、例えば、SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, TiON, ZrON, ZnAlO等の高抵抗の膜が好適である。

【0033】

このような本発明のガラス物品のガラス基板上の金属イオン拡散防止膜や絶縁膜は、スパッタリング法、イオンプレーティング法、真空蒸着法などのいわゆる物理蒸着法や、化学気相法などのいわゆる化学蒸着法、印刷法やソルゲル法等を用いることにより容易に成膜することができる。

【0034】

金属イオン拡散防止膜2とガラス板1との間に形成される下地膜5の膜材質としては、アルカリイオン(Na^+ 、 K^+ など)の拡散を防止できるものであればよく、特に制限はないが、例えば、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 SiN 、 TiN 、 AlN などの酸化物、窒化物の膜が挙げられる。これらの下地膜材料のうち、下地膜5の上に形成される金属イオン拡散防止膜2は酸化物よりなることから、それぞれの膜界面での密着性の観点から、 SiO_2 や ZnO などの取り扱い性に優れた酸化物がより好適である。

【0035】

下地膜5は、スパッタリング法、イオンプレーティング法、真空蒸着法などのいわゆる物理蒸着法や、化学気相法などのいわゆる化学蒸着法、印刷法やソルゲル法などを用いて成膜することができ、上述した下地膜材料の薄膜が緻密な構造を有するように形成方法と形成条件を選択すればよい。これらの方法のうち、スパッタリング法は比較的緻密な構造の薄膜が得られやすく、適用できる膜材料の範囲が広いので好適に用いられる。また、工業上の観点からは、金属イオン拡散防止膜や絶縁膜を形成する手段と同種の手段を選択すれば、比較的短いプロセスで本発明のガラス物品を製造することができるので有利である。

【0036】

下地膜の厚さは10nm以上であればよい。この厚さが10nm未満では均一な膜状態が得られず、島状に膜が形成されるおそれがあるので、アルカリイオンの拡散を完全に防止するためには10nm以上の膜厚とすることが好ましい。膜厚の上限は特に問題とならないが、下地膜として十分な効果を得るには50nm以下で十分である。工業上の観点から、下地膜5の膜厚は20～30nmが好ましい。

【0037】

なお、金属イオン拡散防止膜2上又は絶縁膜3上にAg等の金属電極膜4を形成する場合、その膜厚は3~12μm程度とするのが好ましい。

【0038】

【実施例】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0039】

実施例1

フロート法で成形したソーダライムガラス基板にスパッタリング法により金属イオン拡散防止膜としてIn₂O₃膜を形成した。ターゲットにはInを用い、アルゴン-酸素雰囲気中、ガス圧0.4Pa(3×10^{-3} Torr)にてDCモードで表1に示す膜厚に成膜した。次いで、このIn₂O₃膜の上にAgペーストを印刷し、550℃で1時間焼成して厚さ8μmのAg電極を形成した後、着色の程度を目視で観察し、結果を表1に示した。

【0040】

実施例2~5、比較例1~3

実施例1において、用いるターゲット及び成膜雰囲気を変えたこと以外は同様にスパッタリングを行って、表1に示す金属イオン拡散防止膜を表1に示す膜厚に成膜した。その後、実施例1と同様にしてAg電極を形成した後、着色の程度を調べ、結果を表1に示した。

【0041】

実施例6

ソーダライムガラス基板を550℃に加熱し、モノブチルスズトリクロライド(MBTc)、酸素、窒素、水蒸気の混合ガスを吹き付け、CVD法により表1に示す膜厚のSnO₂を金属イオン拡散防止膜として成膜した。その後、実施例1と同様にしてAg電極を形成した後、着色の程度を調べ、結果を表1に示した。

【0042】

比較例4

実施例6において、MBTCの代りにモノシラン、水蒸気の代わりにエチレンを用いてCVD法により表1に示す膜厚のSiO₂膜を成膜した。その後、実施例1と同様にしてAg電極を形成した後、着色の程度を調べ、結果を表1に示した。

【0043】

実施例7～11

実施例1，2，3及び6において、ソーダライムガラス基板上に金属イオン拡散防止膜を形成するに先立ち、表1に示すような下地膜を形成した。

【0044】

下地膜は、実施例7～10においては、酸化物ターゲットを用いてRFモードのスパッタリング法により20nmの膜厚に成膜した。実施例11においては、比較例4と同様のCVD法により20nmの膜厚に成膜した。

【0045】

実施例7においては、下地膜としてSiO₂を形成した後、実施例1と同じ金属イオン拡散防止膜を同様の方法で形成した。

【0046】

実施例8においては、下地膜としてTiO₂を形成した後、実施例1と同じ金属イオン拡散防止膜を同様の方法で形成した。

【0047】

実施例9においては、下地膜としてSiO₂を形成した後、実施例2と同じ金属イオン拡散防止膜を同様の方法で形成した。

【0048】

実施例10においては、下地膜としてSiO₂を形成した後、実施例3と同じ金属イオン拡散防止膜を同様の方法で形成した。

【0049】

実施例11においては、下地膜としてSiO₂を形成した後、実施例6と同じ金属イオン拡散防止膜を同様の方法で形成した。

【0050】

その後、実施例1と同様にしてAg電極を形成した後、着色の程度を調べ、結

特2000-343853

果を表1に示した。

【0051】

【表1】

		実施例										比較例			
		1	2	3	4	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4
粗 頻 *1	—	—	—	—	—	—	SiO ₂	TiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	—	—	—	—	
膜厚 (nm)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
下 地 膜	成膜法	—	—	—	—	—	スパッタ リソフ	スパッタ リソフ	スパッタ リソフ	スパッタ リソフ	CVD	—	—	—	—
金 属 イ オ ン 拡 散 防 止 膜	粗 頻 *1	In ₂ O ₃	SnO ₂	95%In ₂ O ₃ —5%SnO ₂	50%In ₂ O ₃ —50%SnO ₂	99.95%In ₂ O ₃ —0.05%SnO ₂	SnO ₂	In ₂ O ₃	In ₂ O ₃	SnO ₂	95%In ₂ O ₃ —5%SnO ₂	SnO ₂	TIN	97%ZnO —3%Al ₂ O ₃	SiO ₂
粗 頻 *2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	△	×

*1: %は質量%

*2: ○ 着色なし
 ○ 着色殆どないが、僅く淡く着色
 △ やや濃く着色
 × 濃く着色

【0052】

表1より、本発明によればAgイオンの拡散によるAgコロイド着色が高度に抑制されることがわかる。特に、下地膜を形成した場合には、より一層この効果が高められることがわかる。

【0053】

【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明によれば、金属イオンの拡散防止性能に優れ、金属コロイドによる着色の問題のないガラス物品と、このようなガラス物品を用いた高品質ディスプレイ用ガラス基板が提供される。

【0054】

本発明のガラス物品は、ディスプレイ用基板や自動車用リアガラス等として工業的に極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明のガラス物品の実施の形態を示す断面図である。

【図2】

本発明のガラス物品の他の実施の形態を示す断面図である。

【図3】

本発明のガラス物品の別の実施の形態を示す断面図である。

【図4】

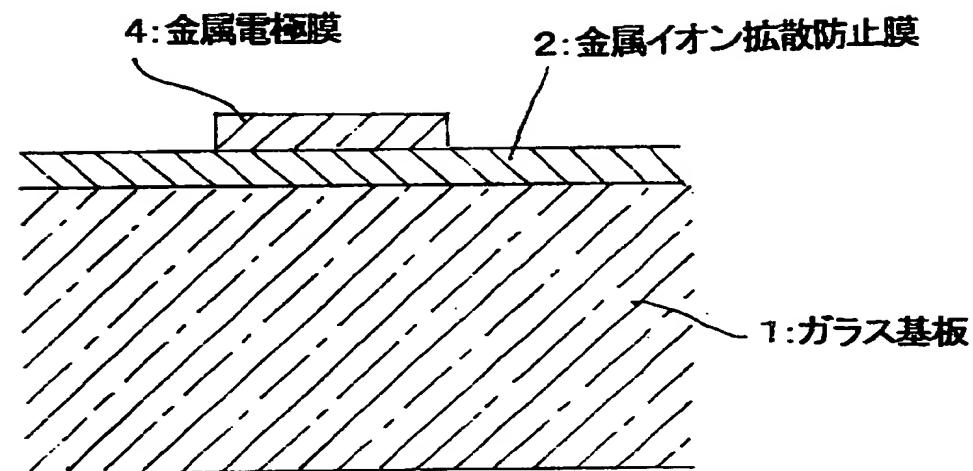
本発明のガラス物品の異なる実施の形態を示す断面図である。

【符号の説明】

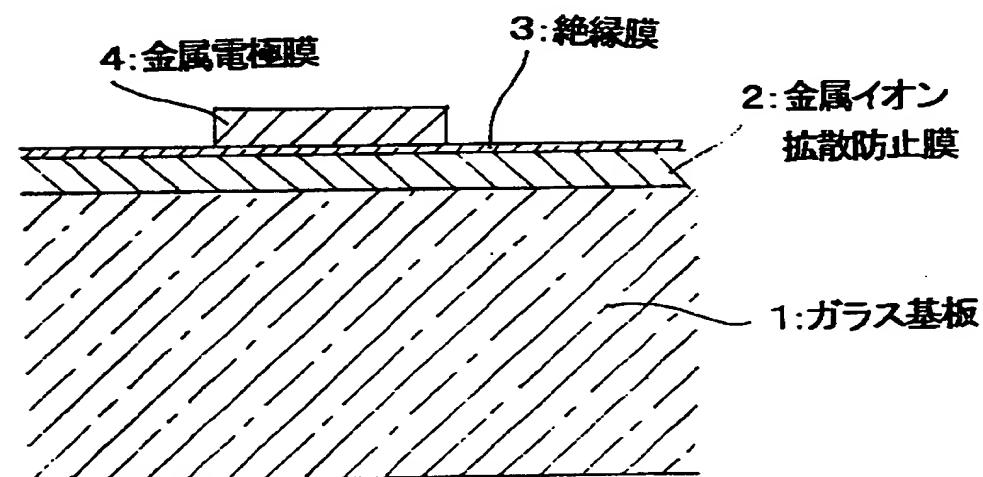
- 1 ガラス基板
- 2 金属イオン拡散防止膜
- 3 絶縁膜
- 4 金属電極膜
- 5 下地膜

【書類名】 図面

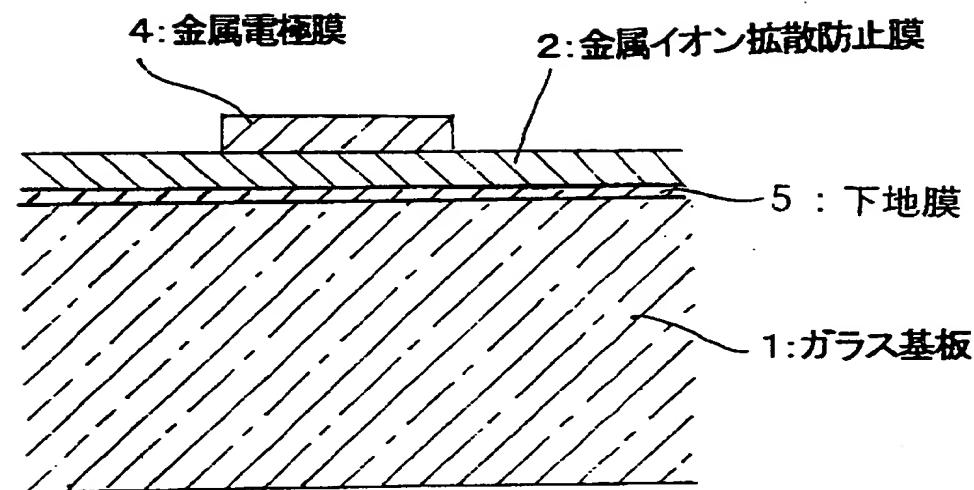
【図1】



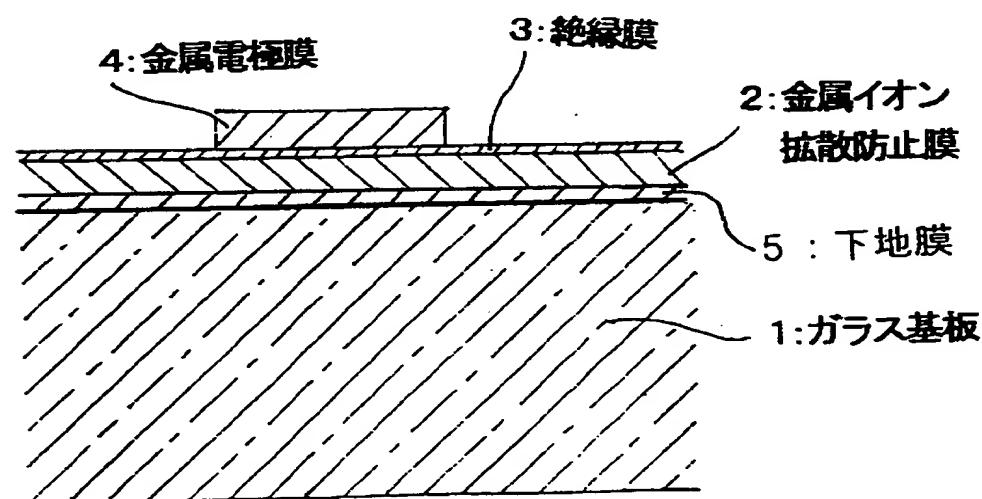
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属イオンの拡散防止性能に優れ、金属コロイドによる着色の問題のないガラス物品と、このようなガラス物品を用いた高品質ディスプレイ用ガラス基板を提供する。

【解決手段】 アルカリ含有ガラス基板1の表面に、酸化インジウム及び／又は酸化スズを主成分とする金属イオン拡散防止膜2を形成してなるガラス物品。アルカリ含有ガラス基板の表面1に、アルカリイオン拡散防止膜5、酸化インジウム及び／又は酸化スズを主成分とする金属イオン拡散防止膜2、絶縁膜3及び電極膜4をこの順に形成したディスプレイ用ガラス基板であって、絶縁膜3の表面抵抗が、550℃、1時間の熱処理後も $1.0 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^{16} \Omega/\square$ であるディスプレイ用ガラス基板。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-343853
受付番号	50001455916
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成12年11月15日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年11月10日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000004008]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
氏 名 日本板硝子株式会社